

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (7)

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55064550 A**

(43) Date of publication of application: **15.05.80**

(51) Int. Cl
C07C 69/96
C07C 68/06
// B01J 31/02

(21) Application number: **53136798**

(22) Date of filing: **08.11.78**

(71) Applicant: **NISSO YUKA KOGYO KK**

(72) Inventor: **HIDA TAKASHI**
KITAMURA SATOSHI
NIIZEKI JIRO

(54) PREPARATION OF DIALKYL CARBONATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the title compound useful as a solvent of resins, and an alkylating agent, etc., rapidly, under mild conditions, in high yield, without producing by-products, by reacting an alkylene carbonate with an aliphatic alcohol in the presence of a complex catalyst composed of a specific acid and a base.

CONSTITUTION: A dialkyl carbonate is prepared by

reacting (A) an alkylene carbonate, pref. ethylene carbonate or propylene carbonate, with (B) an aliphatic alcohol, pref. 1W10C alcohol such as methanol, in the presence of (C) pref. 0.5W 20wt%, based on the raw materials, of a complex catalyst composed of (a) a Lewis acid and (b) pref. equi-molar amount, based on the Lewis acid, of a nitrogen- containing organic base such as 1W20C primary, secondary or tertiary aliphatic amine, piperidine, piperazine, etc., at 50W150°C.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—64550

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 69/96
68/06
B 01 J 31/02

識別記号

1 0 2

庁内整理番号
6347—4H
6347—4H
7059—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ジアルキル炭酸エステルの製法

⑯ 特 願 昭53—136798
⑯ 出 願 昭53(1978)11月8日
⑯ 発 明 者 飛田俊
市原市辰巳台東3丁目14番地
⑯ 発 明 者 北村悟志

市原市辰巳台東3丁目14番地
⑯ 発 明 者 新関次郎
千葉市作草部町641—6
⑯ 出 願 人 日曹油化工業株式会社
東京都中央区日本橋本町4丁目
1番地
⑯ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキル炭酸エステルの製法

2. 特許請求の範囲

1. ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の存在下、アルキレンカーボネートと脂肪族アルコールを反応させることを特徴とするジアルキル炭酸エステルの製法。

3. 発明の詳細な説明

ジアルキル炭酸エステルは樹脂、塗料等の各種溶剤又はアルキル化剤として有用な化合物であり、通常アルコールとホスゲンの反応により製造されるが、この方法によれば猛毒性のホスゲンを使用するための危険性及び多量の塩化水素の副生などの欠点を有しており工業的に難点の多い方法であった。又、上記の方法の欠点を改良する製造法として、工業的に大量にかつ経

済的に製造されているアルキレンカーボネートとアルコールをエステル交換反応させてジアルキル炭酸エステルを製造するにあたり、触媒としてアルカリ金属の水酸化物、アルコキシド又は炭酸塩等を使用する方法 (USP 3,642,858)、第3級脂肪族アミンを使用する方法 (USP 4,062,884) 等が提案されている。しかし、これらの方法は反応に要する温度が高かったり、脱炭酸反応による副生物であるアルキレングリコールモノアルキルエーテルが生成したり、目的物質であるジアルキル炭酸エステルが着色しする等の欠点を有していた。

本発明者らは、これらの欠点のないアルキレンカーボネートとアルコールのエステル交換反応によるジアルキル炭酸エステルの製造方法について種々検討を加えた結果、ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒を用いて反応させた場合、穏やかなる反応条件下で高反応速度でしかも脱炭酸反応をほとんど、あるいは全く伴わずに高過収率、高収率でエステル交換反応を生

起せしめること、又この複合触媒はルイス酸あるいは含窒素有機塩基をそれぞれ単独に用いた場合よりもはるかに優れた触媒活性を有していることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

本発明は、ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の存在下、アルキレンカーボネートと脂肪族アルコールを反応させることを特徴とするジアルキル炭酸エステル^{（１）}の製法であり、その大要はアルキレンカーボネート、アルコール、ルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒及び必要があれば溶剤からなる混合物を大気圧下あるいは加圧下に加熱して反応せしめる。反応温度については特に限定されないが、反応を促進させるためには高温の方がよいが、あまり高温にすると脱炭酸反応が起ってかえって好ましくなく、50～150℃が好ましく本発明の目的を十分に達することができる。本発明に用いられるアルキレンカーボネートは具体的にはエチレンカーボネート、プロピレン

-3-

カーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネートの如き低級アルキレン環状カーボネートであり、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。又、ここに使用される脂肪族アルコールは炭素数1～10の範囲のものが好ましく、具体例としてはメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノールの如き低級脂肪族アルコール、ペンタノール、イキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール及びそれぞれの異性体の如き中級アルコール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコールの如き低級アルコールのフェニル置換体、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ（ノルマルまたはイソ）プロピルエーテル、エチレングリコー

ルモノ（ノルマル、イソ、第2級または第3級）ブチルエーテル、プロピレングリコール、あるいは1,4-ブタンジオールのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノ（ノルマルまたはイソ）プロピルエーテル、モノ（ノルマル、イソ、第2級または第3級）ブチルエーテルの如き低級アルコールのアルコキシ置換体、ハロゲン元素が塩素、臭素、ヨウ素であるエチレンハロヒドリン、プロピレンハロヒドリン、ブチレンハロヒドリンの如き低級アルコールのハロゲン置換体などを例として挙げることができるが、特に好ましくは低級脂肪族アルコールを挙げることができる。これらの如きの脂肪族アルコールは所望するジアルキル炭酸エステル^{（１）}のアルキル基に対応して採用されるべきものである。又、本発明に用いられるルイス酸としては亜鉛、鉄、アルミニウム、チタン、スズ、アンチモン、マグネシウム等のハロゲン化合物が挙げられ、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素で

-5-

特開昭55-64550(2)
カーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネートの如き低級アルキレン環状カーボネートであり、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

又、ここに使用される脂肪族アルコールは炭素数1～10の範囲のものが好ましく、具体例としてはメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノールの如き低級脂肪族アルコール、ペンタノール、イキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール及びそれぞれの異性体の如き中級アルコール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコールの如き低級アルコールのフェニル置換体、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ（ノルマルまたはイソ）プロピルエーテル、エチレングリコー

-4-

ある。又含窒素有機塩基としては炭素数1～20の1級、2級、3級脂肪族アミン、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン及びそれらの誘導体の如き各種環状アミン、アニリン、トリジン、キシリジン及びそれらの誘導体の如き芳香族アミン、ピリジン、キノリン、アクリジン^{（２）}、ピラジン、ピリミジン、ピロール、モルホリン及びそれらの誘導体の如き含窒素複素環状化合物などを挙げることができる。このルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒のルイス酸及び含窒素有機塩基のモル比率はほぼ等モル付近が好ましいが、必ずしも厳密に等モルに管理する必要はない。

このルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の使用量は特に限定されないが所望の反応速度を実現するために反応原料に対し0.5～20重量%用いることが好ましい。又この複合触媒はあらかじめ反応素外で少量の原料又はベンゼン、トルエン、ニ塩化エタンの如き不活性溶剤を用いてあるいは用いないでルイス酸と含窒素

-6-

有機塩基を混合して調製し、これを反応系に添加してもよく、又それぞれを別個に反応系に添加して反応系内で複合触媒を調製してもよい。又、本発明の実施に際してはベンゼン、トルエン、二塩化エタンの如き不活性溶剤の存在下、又は不在下、常圧又は加圧下、回分式、連続式のいずれの方式でも容易に実施することができる。

本発明のアルキレンカーボネートとアルコールの比は特に限定されないが、反応混合物からの分離回収の容易なこと及び脱炭酸反応によるアルキレングリコールエーテルの副生を抑えるために通常、等モルあるいはアルコールを過剰に用いるのが好ましく、アルキレンカーボネートとアルコールのモル比率は1:1乃至1:20が好ましい。

本発明により得られた反応混合物はそのまゝ又は蒸留、遠心分離等により触媒を分離するか又は化学的に不活性化（分離を含む）した後、蒸留操作等により高純度の目的とするジアルキル

- 7 -

コール・モノエチルエーテルは検出されなかった。

実施例 2.

実施例 1 で得られた反応混合物から蒸留によって未反応エタノール、ジエチルカーボネート及び副生成物のエチレングリコールを分離した後の未反応エチレンカーボネート及び触媒からなる残留物に新たにエチレンカーボネートを補充仕込みして 4.4 g とし、又蒸留回収したエタノールと新たなエタノールを合計して 11.5 g を入れて実施例 1 と同様反応及びガスクロマトグラフ分析した結果、ジエチルカーボネート 4.0 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 68% に相当する。又、副生物のモノエチレングリコール・モノエチルエーテルは検出されなかった。

実施例 3.

500 ml ガラス製反応器にエチレンカーボネ

特開昭55-64550(3)

炭酸エステルを容易に得ることができる。回収された未反応原料及び分離された触媒は循環使用できることはいうまでもない。

なお、このルイス酸と含窒素有機塩基からなる複合触媒の詳細な機能は明らかではないが、ルイス酸と含窒素有機塩基の塩が活性を有するものと推定され、それぞれのルイス酸及び含窒素有機塩基の単独のものよりはるかに優れた触媒活性を有している。

以下実施例によって説明する。

実施例 1.

400 ml ガラス製反応器にエチレンカーボネート 4.4 g、エタノール 11.5 g 及び触媒として無水塩化亜鉛 4.4 g とトリエチルアミン 3.0 g を入れ還流下 5 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果ジエチルカーボネート 4.1.5 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 70% に相当する。又、脱炭酸した副生物であるモノエチレングリ

- 8 -

ート 4.4 g、ノルマルブタノール 18.0 g 及び触媒として無水臭化亜鉛 6.0 g とトリエチルアミン 2.6 g を入れ 120℃ で 2 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジノルマルブチルカーボネート 6.0 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 69% に相当する。又副生物のモノエチレングリコール・モノブチルエーテルは検出されなかった。

実施例 4.

内容積 400 ml のステンレス製オートクレーブにエチレンカーボネート 4.4 g、エタノール 8.0 g 及び触媒として無水ヨウ化亜鉛 6.0 g とトリエチルアミン 1.7 g を入れ密閉し、加圧下 110℃ に 3 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフ分析したところ、ジメチルカーボネート 3.2.5 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 72% に相当する。又、モノエチレングリコール・モノメチルエー

- 9 -

- 10 -

テルの副生物は検出されなかった。

実施例 5.

実施例 4 と同じオートクレーブにプロピレンカーボネート 5.1 g、エタノール 11.0 g 及び触媒として無水塩化亜鉛 4.8 g とトリエチルアミン 3.3 g を入れ、加圧下 120℃ に 4 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフ分析したところジエチルカーボネート 3.5 g が生成し、これはプロピレンカーボネートからの転化率 5.9% に相当する。又、プロピレングリコール・モノエチルエーテルの副生成物は検出されなかった。

実施例 6 ~ 11

実施例 4 と同じオートクレーブにエチレンカーボネート 4.4 g、エタノール 11.5 g 及び表 1 の如きルイス酸とトリエチルアミンを表 1 の如き重量入れ、加圧下 100℃ に 5 時間反応させた。反応混合物をガスクロマトグラフで分析

- 11 -

の実施例において、副生物のモノエチレングリコール・モノエチルエーテルは検出されなかった。

表 - 2

実施例	ルイス酸・重量 (g)	含窒素有機塩基・重量 (g)	ジエチルカーボネート生成量 (g)	エチレンカーボネートより転化率 (%)
12	塩化亜鉛 4.5	ピリジン 2.5	4.2	7.1
13	" 4.5	モルホリン 2.6	3.5	8.9
14	" 4.5	N-エチルモルホリン 3.5	4.2	7.1
15	" 4.5	N-メチルピペラジン 3.0	4.2	7.1
16	" 4.5	NN'-ジメチルアミン 2.4	3.3	5.6
17	" 4.5	N-メチルピペラジン 3.0	4.1	6.9
18	" 4.5	ロープテルアミン 2.0	3.5	5.9
19	" 4.5	ジメチルラクリルアミン 5.1	4.1	6.9

比較例 1.

実施例 1 と同じ反応器にエチレンカーボネート 4.4 g、エタノール 11.5 g 及び触媒として塩化亜鉛 8.0 g を還流下に 6 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析したとこ

- 13 -

特開昭55-64550(4)

し表 1 の如き結果を得た。なお、全ての実施例において、副生物のモノエチレングリコール・モノエチルエーテルは殆んど検出されなかった。

表 - 1

実施例	ルイス酸・重量 (g)	含窒素有機塩基・重量 (g)	ジエチルカーボネート生成量 (g)	エチレンカーボネートより転化率 (%)
6	塩化アルミニウム 4.5	トリエチルアミン 3.0	3.5	5.9
7	四塩化チタン 5.0	" 2.5	4.1	6.9
8	四塩化スズ 5.1	" 1.9	3.5	6.1
9	五塩化アンチモン 5.5	" 1.8	3.3	5.6
10	塩化第二鉄 5.0	" 3.5	3.3	5.6
11	塩化マグネシウム 4.0	" 3.5	3.9	6.6

実施例 12 ~ 19

実施例 4 と同じオートクレーブにエチレンカーボネート 4.4 g、エタノール 11.5 g 及び表 2 の如きルイス酸として塩化亜鉛と含窒素有機塩基を表 2 の如き重量入れ、加圧下 100℃ に 3 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析し表 2 の如き結果を得た。なお全

- 12 -

くジエチルカーボネート 2.1 g が生成した。これはエチレンカーボネートからの転化率 3.6% に相当する。

比較例 2.

実施例 1 と同じ反応器にエチレンカーボネート 4.4 g、エタノール 11.5 g 及び触媒としてトリエチルアミン 6.0 g を入れ還流下に 5 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析したところジエチルカーボネート 2.4.5 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 4.2% に相当する。又、モノエチレングリコール・モノエチルエーテルの副生物が 1.9 g 検出された。

出願人 日清化学工業株式会社
代理人 伊藤 晴之
横山 吉 英

- 14 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.